

1/5/1
DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010615500

WPI Acc No: 96-112453/199612

XRAM Acc No: C96-035149

Secondary sizing chemical for glass fibre knitting into cloth - contains
polyvinylpyrrolidone and amine adduct of aq. polyepoxy resin

Patent Assignee: NITTO BOSEKI CO LTD (NITO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 8012380	A	19960116	JP 94160778	A	19940621	C03C-025/02	199612 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94160778 A 19940621

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 8012380	A		5			

Abstract (Basic): JP 8012380 A

A sec. sizing chemical for glass fibre knitting into cloth contains
polyvinylpyrrolidone and amine adduct of water-soluble epoxy resin. New
glass-cloth is also claimed, which contains the sec. sizing chemical.

USE - For knitting glass fibres into glass cloth.

ADVANTAGE - The glass cloth knitted using the sec. sizing chemical
is not required to be heated and degreased before it is combined with
plastics.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12380

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 25/02		N		
C 0 8 G 59/14	N H C			
59/40	N J N			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-160778

(22) 出願日 平成6年(1994)6月21日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72) 発明者 斎藤 純一

福島県福島市鳥谷野字日野2-2

(54) 【発明の名称】 ガラス繊維用二次サイズ剤およびガラスクロス

(57) 【要約】

【目的】 ガラス繊維製織時の経糸用二次サイズ剤であって、製織効率が良く、脱油せずにそのまま用いても、マトリックス樹脂に対する含浸性や、積層板での耐熱性の良いガラスクロスを実現とする二次サイズ剤の提供を目的とする。

【構成】 ポリビニルピロリドンと水溶性エポキシ樹脂アミン付加物を必須成分とするガラス繊維用経糸二次サイズ剤、及び、この二次サイズ剤を用いたガラスクロス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルピロリドンと水溶性エポキシ樹脂アミン付加物が必須成分であることを特徴とするガラス繊維用経糸二次サイズ剤。

【請求項2】 請求項1記載の経糸二次サイズ剤を有するガラスクロス

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラスクロスを製織する際に必要な経糸二次サイズ剤に関し、特に加熱脱油を要しないガラスクロスを製織する際に有効な経糸二次サイズ剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラスクロスは、一般には澱粉系、セルロース系などの集束剤を施されたガラス糸を用いて製織される。この場合、経糸二次サイズ剤も、澱粉系セルロース系及び、ポリビニルアルコール（PVA）などを主体としたものが用いられる。澱粉系集束剤を使用したガラスクロスの場合、マトリックス樹脂として用いられるポリエステル樹脂やエポキシ樹脂、フェノール樹脂などの親和性を良くするためには、集束剤を除去する脱油工程が必要になる。この脱油工程は、集束剤の残存率を0.1%以下にする必要があるため、普通は加熱による脱油が行われる。しかし、この加熱脱油は、次のような欠点がある。

- 1) ガラス繊維の性能を劣化させる。
- 2) エネルギーコストがかかる。
- 3) バッチ式であるため工程的に連続操作ができない。

【0003】これに対して、量的には、まだ少ないが脱油工程を必要としないガラスクロスの製造も進められている。これは、集束剤として合成樹脂系を使用するものである。合成樹脂系の選択（ウレタン樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、水溶性エポキシ樹脂など）により、マトリックス樹脂として使用されるポリエステル樹脂やエポキシ樹脂に対して親和性及び相溶性を持たせることが可能になるため脱油工程の必要がなくなる。従来、ガラス繊維の場合、一次サイズ剤の集束剤の開発に力点が置かれたために、二次サイズ剤についての検討はあまり進んでいない。一次サイズ剤によって、製織時の筈、綜統による経糸の損傷が防止され、毛羽発生が抑えられれば良いが、実情は難しく二次サイズ剤使用の必要性がある。これは、加熱脱油を行うガラスクロスでも行わないものでも同様である。また、合成樹脂系の集束剤の場合は、いずれの場合も粘着性があり、製織時に、緯糸には問題ないが、経糸については、経筋などの欠点が発生しやすい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の解決しようとする課題は、加熱脱油の不要なガラスクロスを製織する時に、経糸毛羽が発生せず、またクロスの外観や表面毛

羽の少ないガラス繊維用経糸二次サイズ剤を提供することである。更に、二次サイズ剤がガラスクロスにそのまま残っても最終製品である積層板にした場合、半田耐熱性などの積層板特性に悪影響を与えないような経糸二次サイズ剤及びガラスクロスを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するために、ポリビニルピロリドン（以下PVPと称する）と常温で液状の水溶性エポキシ樹脂アミン付加物（以下エポキシアミン付加物と称する）を必須成分とする二次サイズ剤をガラスクロスの経糸に使用することにより、前記課題の解決を図ったものである。本発明の二次サイズ剤は、被膜成分としてPVPを用い、集束成分としてエポキシアミン付加物を用いる。本発明に使用されるPVPは、K値が15～120（分子量で1万～145万）のもので、特にK値が30～90（分子量で4万～63万）のものが望ましい。この値以下では、皮膜性が低下し、サイズ剤としての経糸保護能力が小さくなる。又、これより大きい場合は、水に対する溶解性が悪くなる。アミン付加に使用されるエポキシ樹脂は、平均分子量が300～470、エポキシ当量が170～270程度のものが望ましい。平均分子量がこれより小さい場合は、アミン付加物の常温での粘度が低くなるため、サイズ剤の集束性が低下する。また、これより大きい場合は、得られたアミン付加物が常温で液状でなくなるため、サイズ剤としての被膜性が低下し、経糸保護能力が小さくなる。本発明の二次サイズ剤は、澱粉やPVA系の二次サイズ剤と異なり、常温で水に溶かすことができるが、この点からも分子量の大きいエポキシ樹脂は望ましくない。エポキシ樹脂をアミン付加により水溶性化する方法としては、ジエタノールアミン等の水酸基含有アミン付加による方法が一般的である。前記の平均分子量とエポキシ当量を有するエポキシ樹脂を水溶性化して得られる生成物は、常温で液状である。エポキシ樹脂をジエタノールアミンにより水溶性化する場合は、エポキシ樹脂1モルに対してジエタノールアミン1～2モル反応させることにより可能であるが、ジエタノールアミンのモル数を上げると、積層板にした場合の半田耐熱性等の特性に影響が出るため、エポキシ樹脂1モルに対しジエタノールアミン1モルを反応させることが望ましい。

【0006】エポキシ樹脂とジエタノールアミンの反応は例えば次のように行う。エポキシ樹脂が約50%濃度になるように溶剤を加え、溶剤の沸点に達するまで加熱する。使用する溶剤は、エポキシ樹脂及び水酸基含有アミン化合物が溶解する物であれば良く、例えば、ジアセトンアルコール、イソプロピルセロソルブ等がある。その後、水酸基含有アミン化合物をエポキシ樹脂溶液に滴下し反応を行う。反応が終了した時点で常温まで冷却し、本発明の二次サイズ剤の必須成分であるエポキシアミン反応体を得る。本発明の二次サイズ剤には、皮膜

成分としてのPVP、集束成分としてのエポキシアミン付加物のほかに、潤滑成分や帯電防止剤などを成分比で0.1~0.5%程度添加することができる。本発明の二次サイズ剤は、有効成分が1~5%の範囲で水系の調合液として使用され、PVPとエポキシアミン付加物との調合比率はエポキシアミン付加物1に対してPVPが5~10が望ましい。経糸に対する付着率としては、1.0~4.0%、特に、1.0~2.0%が望ましい。本発明の二次サイズ剤は、エポキシ樹脂などのマトリックス樹脂と相溶性があり、一次サイズには、先に述べたような合成樹脂系の集束剤を用いることで、加熱脱油をしなくても半田耐熱性等の積層板特性について良好な性能を得ることができる。

【0007】

【実施例】

<実施例1>

(1) ガラス繊維の紡糸

①ガラス繊維 … ECE 225 1/0 1Z

②集束剤組成

a) 皮膜成分…エピコート828〔油化シエルエポキシ(株)製〕にジエタノールアミンを1モル付加したもの(有効成分で2.0%)

b) 表面処理剤…γ-アミノプロピルトリエトキシシラン(有効成分で0.3%)

c) 潤滑剤…ブチルステアレート(有効成分で0.5%)

d) 水…97.2%

③集束剤付着率…0.2%

(2) 経糸サイジング

(1)の仕様が紡糸されたガラス糸に次の組成の二次サイズ剤を施し経糸ビームを作る。

PVP(K=30) … 1.5% [和光純薬(株)製]

エピコート828〔油化シエルエポキシ(株)製〕にジエタノールアミンを1モル付加したもの…0.1%(有効成分)

エーテル型非イオン活性剤 …0.05%

(経糸付着率 1.53%)

以上のように二次サイズ剤を付着させた経糸に対し、

(1)のガラス糸を緯糸に打ち込み、製織テストを行った。表2に製織テスト結果を示す。(使用織機はエアジェットタイプ、回転数 400rpm)

【0008】(3) 織物の評価

このように製織したクロスについて、エポキシ樹脂による含浸性テストを行った。このテストは、粘度150c

psに調整されたエポキシ樹脂ワニスに10cm角のガラスクロスを浮かべて、気泡が完全に抜けるまでの時間を測定した。表3にその結果を示す。製織したクロスを用いて積層板を作成し、半田耐熱性試験を行った。

a) 積層板作成

・FR-4タイプのエポキシ樹脂ワニスを用いてプリプレグを作成(樹脂分 46%)

・プリプレグを5枚積層し、両面に厚さ18μmの銅箔を重ね、加熱プレスし積層板を得る。(厚さ 0.55mm)

b) 半田耐熱性試験

・上記のように作成した積層板を塩化第二鉄液にて銅箔をエッチング除去し、それを4cm×4cmにカットしてサンプルとする。

・サンプルを133℃でプレッシャークッカー処理を行う。

・このような処理を行ったサンプルは、260℃の熔融半田に20秒間浸漬後、サンプルの膨れの有無を観察する。表4にその結果を示す。

【0009】<実施例2>実施例1のPVPの添加量を2.0%とした以外は同様に実施した。その結果を表1~4に示す。(経糸付着率 1.72%)

<実施例3>実施例1のエポキシアミン付加物の二次サイズ剤への添加量を0.3%とした以外は同様に実施した。その結果を表1~4に示す(経糸付着率 1.56%)

<実施例4>実施例1のエポキシアミン付加物の二次サイズ剤への添加量を0.5%とした以外は同様に実施した。その結果を表1~4に示す。(経糸付着率 1.65%)

【0010】<比較例1>二次サイズ剤組成を下記のようにした以外は実施例と同様に行った。

澱粉(コーンスターチ) …1.2%

PVA (GL-05) …4.6%

エーテル型非イオン活性剤 …0.08%

(経糸付着率 4.63%)

その結果を表1~4に示す。

<比較例2>比較例1で製織したクロスに500℃で24時間加熱脱油し、その後、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン 0.7%にて表面処理を行った。その結果を表1, 3, 4に示す。

【0011】表1は、実施例及び比較例の二次サイズ剤の組成を示す。

【0012】

【表1】

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
PVP (K=30)	1.5	2.0	1.5	1.5	-	比較例1の クロスを 加熱脱油 したもの
エポキシアミン 付加物	0.1	0.1	0.3	0.5	-	
非イオン活性剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	
澱 粉	-	-	-	-	1.2	
PVA GL-05	-	-	-	-	4.6	

PVP (K=30) : 和光純薬(株)製

PVA GL-05 : 日本合成(株)製

【0013】表2は、実施例及び比較例の製織性の結果 【0014】
を示す。製織性は、50m製織した際の停台回数と、製 【表2】
織されたクロスの表面毛羽本数で評価した。

	製 織 性	ガラスクロスの表面毛羽
実施例1	停台無し(0回/50m)	0~4本
実施例2	〃	〃
実施例3	〃	〃
実施例4	〃	〃
比較例1	〃	〃

【0015】表3は、実施例及び比較例のガラスクロス
について含浸性の測定結果を示す。

【0016】

【表3】

	含 浸 時 間
実施例 1	1 1' 0 0'
実施例 2	1 3' 3 0'
実施例 3	1 2' 0 0'
実施例 4	1 2' 3 0'
比較例 1	含浸せず
比較例 2	1 4' 3 0'

【0017】表4は、実施例及び比較例のガラスクロスを用いた積層板の半田耐熱性の結果を示す。

【0018】

【表4】

	プレッシャークッカー時間 133℃		
	45分	60分	75分
実施例 1	○○○	○○○	○△△
実施例 2	○○○	○○△	○○×
実施例 3	○○○	○○○	○○○
実施例 4	○○○	○○△	○△×
比較例 1	×××	×××	×××
比較例 2	○○○	○○○	○△△

表4の判定基準は ○ … ふくれなし

△ … わずかにふくれ有り

× … ふくれあり

【0019】

【発明の効果】本願のガラス繊維用経糸二次サイズ剤は、澱粉系の二次サイズ剤と同等の製織性を有し、且つこの二次サイズ剤を用いて製織されたガラスクロスを脱油せずにそのまま用いても、マトリックス樹脂に対する含浸性や、積層板にした場合の半田耐熱性が通常の加熱脱油処理を行ったガラスクロスの場合と比較しても同等かそれ以上の結果を得ることができる。また、本願の二次サイズ剤は、常温で調合することができ、経糸への供給も常温で可能であるため、サイズ調合液の管理が容易であるという利点も有する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.